WO 2005/080620 PCT/EP2005/001764

Gleitlagerwerkstoff

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Gleitlagerwerkstoff mit einer metallischen Stützschicht und einer metallischen bleifreien porösen aufgesinterten Trägerschicht zur Aufnahme eines auf Polymerbasis beruhenden Gleitschichtmaterials, wobei die Trägerschicht aus einer Zinnbronze mit Zusätzen von Wismut gebildet ist.

Gleitlagerwerkstoffe und hieraus hergestellte Gleitlager sind vielfach bekannt geworden. Es wurden in der Vergangenheit Trägerschichten aus bleihaltiger Zinnbronze verwendet, z.B. CuSn10Pb10, in Verbindung mit einem Gleitschichtmaterial mit PTFE als Polymerbasis. Nach und nach setzt sich jedoch die Forderung nach bleifreien Lagerwerkstoffen durch.

Aus WO 03/031102 A1 ist beispielsweise ein bleifreier Gleitlagerwerkstoff bekannt, bei dem eine zunächst porös aufgesinterte Schicht zur Bildung der Gleitschicht vollständig verdichtet wird. Dieser Gleitlagerwerkstoff ist daher nicht gattungsgemäß. Die Zusammensetzung des Gleitschichtmaterials umfasst 8 bis 12 Gew.-% Zinn, 1 bis weniger als 5 Gew.-% Wismut, 0,03 bis 0,08 Gew.-% Phosphor und Rest Kupfer. Nach der Lehre dieser Druckschrift soll die Schicht aus einer Mischung unterschiedlicher Partikel verschiedener Zusammensetzung hergestellt werden, jedoch derart, dass im vollständig verdichteten Zustand der Gleitschicht ein Anteil von 5 Gew.% Wismut nicht überschritten wird, da dies die Matrixstruktur des Gleitschichtmaterials schwäche.

Aus EP 0 687 740 B1 ist ein bleifreies Lagermetall bekannt, welches als Monometall zur Bildung von Gleitelementen vergossen wird. Die bleifreie Zusammensetzung umfasst als Hauptbestandteile 4,85 bis 9 Gew.-% Zinn und 3,81 bis 9 Gew.-% Wismut und Rest Kupfer.

Aus EP 0 224 619 B1 ist eine Anzahl von zum Teil breifreien Lagermetalllegierungen bekannt, die 0,5 bis 4 Gew.-% Zinn, 10 bis 20 Gew.-% Wismut und 0 bis 1 Gew.-% Blei und andere sowie als Rest Kupfer aufweisen. Die Lagerlegierung kann durch Aufsintern, Aufgießen oder Aufwalzen auf eine Stützschicht aus Stahl aufgebracht werden.

Aus WO 03/013767 A1 ist ein nicht gattungsgemäßes Vollmateriallager mit Wandstärken zwischen 2 und 20 mm aus mit PTFE gefüllter Sinterbronze bekannt, bei dem ein verhältnismäßig feines Bronzepulver vor dem Sintergang zur Bildung der endgültigen Form kaltgepresst wird. Das Bronzepulver kann zusätzlich bis zu 11 Gew.-% Aluminium, Eisen, Wismut und/oder Blei aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Gleitlagerwerkstoff der eingangs genannten Art dahingehend zu verbessern, dass er eine höhere Fresssicherheit aufweist und daher für den Einsatz bei hohen Gleitgeschwindigkeiten geeignet ist.

Diese Aufgabe wird bei einem Gleitlagerwerkstoff der genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Trägerschicht aus einem Sinterpulver gebildet ist, welches aus Pulverpartikeln besteht, die 9,5-11 Gew.-% Zinn und 7-13 Gew.-% Wismut und Kupfer umfassen, und dass die Pulverpartikel eine von der regelmäßigen Kugelform abweichende knollige Form jedoch ohne Kanten und Hinterschnitte aufweisen.

Es wurde erfindungsgemäß erkannt, dass bei dem hier in Rede stehenden Gleitlagerwerkstoff durch einen hohen Wismutgehalt im beanspruchten Bereich eine hervorragende Fresssicherheit erreicht werden kann, und zwar ohne, dass die Tragfähigkeit des Gleitlagerwerkstoffs herabgesetzt wird. Bei Verwendung eines regelmäßigen, kugelförmigen Sinterpulvers zur Herstellung der porösen Trägerschicht würde das Gleitschichtmaterial nicht in der erforderlichen Weise gehalten werden können. Es hat sich ferner gezeigt, dass sich erst durch den Zusatz von Wismut im beanspruchten Bereich ein bleifreies knollenförmiges Sinterpulver herstellen lässt, welches eine von der regelmäßigen Kugelform abweichende Form, jedoch ohne Kanten und Hinterschnitte, also auch keine spratzige Form, aufweist. Hierdurch lassen sich in bevorzugter Weise größere Porenvolumen erreichen als unter Verwendung von Sinterpulver überwiegend regelmäßiger sphärischer Form, was sich auf die Haltefähigkeit des polymeren Gleitschichtmaterials an der Trägerschicht positiv auswirkt aber dennoch mit einer hohen Tragfähigkeit, also Belastbarkeit einhergeht. Unter der beanspruchten von der regelmäßigen Kugelform abweichenden knolligen Form werden solche Pulverpartikel verstanden, die zwar nicht kugelig sind, jedoch keine Kanten und Hinterschnitte aufweisen wie etwa irreguläre spratzige Pulverpartikel, die in bizarren Strukturen erstarrt sind, sondern eine gleichwohl verrundete Gestalt jedoch mit einem Durchmesserverhältnis oder Längen/Breitenverhältnis von etwa 1,5 - 3. Die ideale Kugelform hat ein Durchmesserverhältnis von 1, in der Praxis liegen der überwiegendste Teil der kugeligen Pulverpartikel in einem Bereich von 1 - 1,1.

Zur Herstellung der Trägerschicht werden vorzugsweise knollige Pulverpartikel eingesetzt, die eine Fülldichte von 4,3 - 5 aufweisen. Unter der Fülldichte eines spezifischen Pulvermaterials (einer Charge) wird bei einer Befüllung eines vorgegebenen Volumens durch lose Schüttung des Pulvers

derjenige Faktor verstanden, der multipliziert mit derjenigen Masse von Wasser, die dasselbe Volumen ausfüllen würde, die Masse des Pulvers ergibt. Bei Ausfüllung eines Volumens von 100 cm³ durch ein lose geschüttetes Pulver würde sich somit eine Masse des Pulvers von 430 - 500 g ergeben. Dieser Wert der Fülldichte hängt bei gegebener Legierungszusammensetzung (und somit gegebenem spezifischem Gewicht) von der Geometrie des Pulvers ab.

Bevorzugtermaßen wird ein Porenvolumen von 30 bis 40 % verwendet. Die Porosität der aus aufgesinterten oder aufgespritzten metallischen Partikeln irregulärer Geometrie gebildeten porösen Trägerschicht kann durch Bestimmung des Verhältnisses des Flächenanteils der Poren zur Gesamtquerschnittsfläche der porösen Trägerschicht in einem metallografischen Schliff in Prozent berechnet und angegeben werden. Hierzu kann von einem Gleitlagerverbundwerkstoff nach dem Einimprägnieren des Gleitschichtmaterials ein metallografischer Schliff senkrecht zur Bandebene hergestellt werden. Es wird dann der Flächeninhalt der im Schnitt erscheinenden Bronze-Bestandteile mit einem Mikroskop durch Umfangsabtastung bestimmt. Dieser Flächeninhalt wird von der Gesamtquerschnittsfläche der Trägerschicht subtrahiert. Die restliche Fläche entfällt dann auf die Poren und kann als prozentualer Anteil zur Gesamtfläche als Porosität angegeben werden. Eine Auswertung von fünf verschiedenen Schliffen desselben Gleitlagerverbundwerkstoffs im Abstand weniger Zehntel Millimeter führt zu hinreichend genauen Werten.

Es zeigte sich auch, dass bei der Ausbildung poröser Trägerschichten mit nur punktueller Verbindung der aneinander gesinterten Pulverpartikel untereinander die Verwendung einer einzigen Art von Pulverpartikeln, also nur einer Zusammensetzung, wesentlich ist, um eine möglichst homogene Festigkeit innerhalb der Trägerschicht zu erreichen, die maßgeblich durch die Anbindungsbereiche der Pulverpartikel aneinander bestimmt ist.

Die knollenförmigen metallischen Pulverpartikel zur Bildung der porösen Trägerschicht haben vorteilhafterweise eine charakteristische Korngröße von 110 - 130 μm. Unter der charakteristischen Korngröße wird derjenige Größenwert in μm verstanden, bezüglich dem 50 Massen-% einer betrachteten Charge eine größere Korngröße aufweisen bzw. schwerer sind und 50 Masse-% eine geringere Korngröße aufweisen bzw. leichter sind. Es handelt sich also um eine mittlere Partikelgröße. Die Korngrößenverteilung wird durch Siebrückstandsuntersuchungen für eine betreffende Charge bestimmt. Das Ergebnis kann entweder (nicht kumuliert) in Massen-% für eine jeweilige Maschenweite angegeben werden oder kumuliert nach DIN ISO 4497 (so dass bei der geringsten Maschenweite nahezu 100 Massen-% ermittelt wird). Der kumulierte Siebrückstand kann durch eine Verteilungsfunktion angegeben werden, nämlich

$$R = e^{-\left(\frac{\iota}{\eta}\right)^{\beta}}$$

R = kumulierter Siebrückstand

t = Maschenweite

 η = charakteristische Korngröße

 β = Formparameter (=Steigung der Geraden bei logarithmischer Auftragung nach DIN 66 145).

Eine bevorzugte Korngrößenverteilung ist gekennzeichnet durch einen Formparameter β von 6 - 200 und eine charakteristische Korngröße im oben angegebenen Bereich.

Bevorzugte Zusammensetzungen der Pulverpartikel ergeben sich aus den weiteren Patentansprüchen. Insbesondere besteht die

Legierung aus den in den Patentansprüchen angegebenen Legierungsbestandteilen gegebenenfalls mit verunreinigungsbedingten Zusätzen in der Gesamtmenge von weniger als 1 Gew.-%.

Eine bevorzugte Legierungszusammensetzung für die Herstellung der zur Bildung der Trägerschicht verwandten Pulverpartikel ist eine CuSn10Bi8-Legierung.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Gleitlagerwerkstoffs umfasst das Gleitschichtmaterial PTFE als Polymerbasis. Solchenfalls wird die Tragfähigkeit des Lagerwerkstoffs durch die poröse Trägerschicht aus Zinnbronze bereitgestellt, wobei die knollenförmigen Pulverpartikel dieser Schicht eine hohe Tragfähigkeit sichern, die beispielsweise höher ist als bei aus unregelmäßigen irregulären spratzigen Pulvermaterialien gebildeten Schichten. Der hohe Anteil von Wismut im beanspruchten Bereich unterstützt die schmierende Wirkung des PTFE-Gleitschichtmaterials und erhöht damit die Fresssicherheit des erfindungsgemäßen Gleitlagerwerkstoffs.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Gleitlagerwerkstoffs umfasst das Gleitschichtmaterial PVDF und/oder PEEK als Polymerbasis. Diese beiden Polymere vermögen dem Gleitlagerwerkstoff eine hinreichende Tragfähigkeit zu vermitteln. In diesem Fall wirkt die aufgesinterte Zinnbronzeschicht nur als Haftvermittler für das polymere Gleitschichtmaterial, welches weitgehend die Tragfunktion des Lagers übernimmt.

Das Gleitschichtmaterial könnte Füllstoffe aufweisen. Als Füllstoffe kommen in Betracht etwa 5-12 Vol.-% Zinksulfid oder Bariumsulfat und/oder 5-12 Vol.-% Graphit. Auch der Zusatz von 2 - 6 Vol.-% Kohlenstofffasern ist denkbar.

Patentansprüche

- 1. Gleitlagerwerkstoff mit einer metallischen Stützschicht und einer metallischen bleifreien porösen aufgesinterten Trägerschicht zur Aufnahme eines auf Polymerbasis beruhenden Gleitschichtmaterials, wobei die Trägerschicht aus einer Zinnbronze mit Zusätzen von Wismut gebildet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerschicht aus einem Sinterpulver gebildet ist, welches aus Pulverpartikeln besteht, die 9,5-11 Gew.-% Zinn und 7-13 Gew.-% Wismut und Kupfer umfassen, und dass die Pulverpartikel eine von der regelmäßigen Kugelform abweichende knollige Form jedoch ohne Kanten und Hinterschnitte aufweisen.
- Gleitlagerwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerschicht ein Porenvolumen von 28 - 45 % aufweist, insbesondere von 30 - 40 %.
- 3. Gleitlagerverbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngrößenverteilung der metallischen Partikel eine charakteristische Korngröße von 100 - 150 μm, insbesondere von 110 - 130 μm aufweist.
- 4. Gleitlagerverbundwerkstoff nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngrößenverteilung der metallischen Partikel durch einen Formparameter β von 6 200 bezeichnet ist.
- 5. Gleitlagerwerkstoff nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverpartikel 7 - 11 Gew.-% Wismut umfassen.
- 6. Gleitlagerwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverpartikel 7,5 - 10 Gew.-% Wismut umfassen

- 7. Gleitlagerwerkstoff nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverpartikel 9,5 10,5 Gew.-% Zinn umfassen.
- 8. Gleitlagerwerkstoff nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverpartikel 0 4,0 Gew.-% Zink umfassen.
- Gleitlagerwerkstoff nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gleitschichtmaterial PTFE als Polymerbasis umfasst.
- 10. Gleitlagerwerkstoff nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gleitschichtmaterial PVDF und/oder PEEK als Polymerbasis umfasst.
- 11. Gleitlagerwerkstoff nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gleitschichtmaterial zusätzlich Füllstoffe umfasst.
- 12. Gleitlagerbuchse, hergestellt aus einem Gleitlagerverbundwerkstoff nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interrenal Application No PCT/EP2005/001764

Relevant to daim No.

A. CLAS	SSIFICATION OF	SUBJECT	MATTER	•
IPC 7	C22C9/	'02	C22C1	/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C22C

Category * Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

	,		
X Y	US 2003/096136 A1 (FUJITA MASAH 22 May 2003 (2003-05-22) paragraphs '0008!, '0011!, '0 '0045!; figures 3,4; examples 1	012!,	1,3,5-8, 12 2,4,9-11
Y	3 EP 0 852 298 A (FEDERAL-MOGUL D 8 July 1998 (1998-07-08) column 2, lines 27-48; claim 1;		2,4,9-11
A	DE 101 38 058 A1 (FEDERAL-MOGUL 27 February 2003 (2003-02-27) cited in the application paragraphs '0016!, '0017!, '0 '0030!	DEVA GMBH)	1-11
X Furi	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
° Special C	ategories of cited documents : nent defining the general state of the an which is not dered to be of particular relevance	"T' later document published after the int or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or it invention	neory underlying the
filing "L" docum which citatic "O" docum other	nent which may throw doubts on priority claim(s) or his cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means nent published prior to the international filing date but	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the d'Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an it document is combined with one or ments, such combination being obvi in the art.	of the considered to occument is taken alone claimed invention nventive step when the ore other such docupus to a person skilled
later	than the priority date claimed e ectual completion of the international search	*8* document member of the same paten Date of mailing of the international se	

21/06/2005

Rolle, S

Authorized officer

13 June 2005

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3015

Name and mailing address of the ISA

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interrenal Application No PCT/EP2005/001764

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages A US 2003/008169 A1 (SAKAI KENJI ET AL) 9 January 2003 (2003-01-09) claim 1; examples 4,5; table 1 EP 0 224 619 A (D.A.B. INDUSTRIES INC; JPI TRANSFORTATION PRODUCTS, INC) 10 June 1987 (1987-06-10) cited in the application page 2, lines 7-40 1-12	C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
9 January 2003 (2003-01-09) claim 1; examples 4,5; table 1 EP 0 224 619 A (D.A.B. INDUSTRIES INC; JPI TRANSPORTATION PRODUCTS, INC) 10 June 1987 (1987-06-10) cited in the application	ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				
EP 0 224 619 A (D.A.B. INDUSTRIES INC; JPI TRANSPORTATION PRODUCTS, INC) 10 June 1987 (1987-06-10) cited in the application		9 January 2003 (2003-01-09)	1-12			
	\	EP 0 224 619 A (D.A.B. INDUSTRIES INC; JPI TRANSPORTATION PRODUCTS, INC) 10 June 1987 (1987-06-10) cited in the application	1-12			
		_ 				
	-		·			
			√ 2 √ 2			
			·			

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interrenal Application No PCT/EP2005/001764

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2003096136	A1	22-05-2003	JP GB	2003136629 A 2383051 A ,B	14-05-2003 18-06-2003
EP 0852298	A	08-07-1998	DE DE EP ES JP JP PL US	19753639 A1 59709564 D1 0852298 A1 2189917 T3 10166474 A 10204506 A 323704 A1 6042778 A	25-06-1998 24-04-2003 08-07-1998 16-07-2003 23-06-1998 04-08-1998 22-06-1998
DE 10138058	A1	27-02-2003	WO EP	03013767 A1 1412112 A1	20-02-2003 28-04-2004
US 2003008169	A1	09-01-2003	JP GB	2002285262 A 2374086 A ,B	03-10-2002 09-10-2002
EP 0224619	Α	10-06-1987	EP DE US	0224619 A1 3576833 D1 4551395 A	10-06-1987 03-05-1990 05-11-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ales Aktenzeichen PCT/EP2005/001764

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C22C9/02 C22C1/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (iPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der iPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK \ 7 \ C22C$

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

Kategorie*	Bezeichnung der Veröttentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.	
X.	US 2003/096136 A1 (FUJITA MASAHITO ET AL) 22. Mai 2003 (2003-05-22)	1,3,5-8, 12	
Υ	Absätze '0008!, '0011!, '0012!, '0045!; Abbildungen 3,4; Beispiele 19-21; Tabelle 3	2,4,9-11	
Υ	EP 0 852 298 A (FEDERAL-MOGUL DEVA GMBH) 8. Juli 1998 (1998-07-08) Spalte 2, Zeilen 27-48; Anspruch 1; Abbildung 1	2,4,9-11	
Α	DE 101 38 058 A1 (FEDERAL-MOGUL DEVA GMBH) 27. Februar 2003 (2003-02-27) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0016!, '0017!, '0024!, '0030!	1-11	
	-/		

entnehmen	
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: A' Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmetidedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werder soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Öffenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmetidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	kann nicht als auf ermoerscher tallghal betrachter werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist *8' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Juni 2005	21/06/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Rolle, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal nales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001764

C.(Fortsetz	zung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*					
Ą	US 2003/008169 A1 (SAKAI KENJI ET AL) 9. Januar 2003 (2003-01-09) Anspruch 1; Beispiele 4,5; Tabelle 1				
A	EP 0 224 619 A (D.A.B. INDUSTRIES INC; JPI TRANSPORTATION PRODUCTS, INC) 10. Juni 1987 (1987-06-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 7-40	1-12			
		•			

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Januar 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern	ales Aktenzeichen
PCT/I	P2005/001764

Im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokumen	1	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003096136	A1	22-05-2003	JP GB	2003136629 A 2383051 A ,B	14-05-2003 18-06-2003
EP 0852298	A	08-07-1998	DE DE EP ES JP JP PL US	19753639 A1 59709564 D1 0852298 A1 2189917 T3 10166474 A 10204506 A 323704 A1 6042778 A	25-06-1998 24-04-2003 08-07-1998 16-07-2003 23-06-1998 04-08-1998 22-06-1998 28-03-2000
DE 10138058	A1	27-02-2003	WO EP	03013767 A1 1412112 A1	20-02-2003 28-04-2004
US 2003008169	A1	09-01-2003	JP GB	2002285262 A 2374086 A ,B	03-10-2002 09-10-2002
EP 0224619	Α	10-06-1987	EP DE US	0224619 A1 3576833 D1 4551395 A	10-06-1987 03-05-1990 05-11-1985